

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-131250

(43)Date of publication of application : 14.08.1982

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
H01B 3/46
H01C 17/02
H01L 21/312
H01L 21/88
H01L 23/30

(21)Application number : 56-017715

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 09.02.1981

(72)Inventor : TAKEDA SHIRO
NAKAJIMA MINORU
KITAKOJI TOSHISUKE

(54) SILICONE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a silicone resin compsn. which has excellent heat resistance, adhesion, etc., is capable of thick-wall coating, and suitable for use in the coating of electronic parts, by linking polysilsesquioxane with a single chain polysiloxane to an appropriate crosslinkage density.

CONSTITUTION: 50W97pts.wt. polysilsesquioxane (A) of formula I (wherein R is a monovalent hydrocarbon group) is mixed with 50W3pts.wt. single-chain polysiloxane (B) of formula II wherein R₂ is a hydrocarbon group. The mixture is reacted at 350° C or lower to bond polysilsesquioxane component to each other through the single chain polysiloxane, whereby softness is given to the entire product, thermal decomposition of said single-chain polysiloxane is inhibited and the desired silicone resin compsn. can be obtd. In this way, unfavorable rigidity of component A and poor heat resistance of component B are compensated. There can be obtd. a silicone resin compsn. having excellent heat resistance which component A possesses and softness which component B possesses.

(R₁SiO_{3/2})_n

I

(R₂SiO)_m

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—131250

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和57年(1982)8月14日

C 08 L 83/04

7019—4 J

H 01 B 3/46

7435—5 E

H 01 C 17/02

6730—5 E

H 01 L 21/312

7739—5 F

21/88

6810—5 F

23/30

7738—5 F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ シリコン樹脂組成物

川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

⑯ 特 願 昭56—17715

⑰ 発 明 者 北小路俊右

⑱ 出 願 昭56(1981)2月9日

川崎市中原区上小田中1015番地

⑲ 発 明 者 武田志郎

富士通株式会社内

川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 出 願 人 富士通株式会社

富士通株式会社内

川崎市中原区上小田中1015番地

㉑ 発 明 者 中島実

㉒ 代 理 人 弁理士 松岡宏四郎

明 細 書

1 発明の名称

シリコン樹脂組成物

2 特許請求の範囲

ポリシルセスキオキサン 50 ないし 97 重量部、および単鎖型ポリシロキサン 3 ないし 50 重量部よりなるシリコン樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、スピンコートが可能な半導体、バブルメモリなどの保護樹脂および層間絶縁材料として使用可能な耐熱性シリコン樹脂組成物に係る。

従来のシリコン樹脂組成物としては単鎖型シリコン樹脂及びポリシルセスキオキサンが用いられている。そして各々下記の如き問題点を有していた。

a. 単鎖型シリコン樹脂：軟らかく、厚膜塗布は可能であるが、熱分解温度が 350℃ 程度と低く、また密着性が悪い。

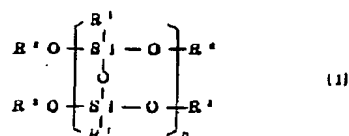
(R₂SiO)_n の一般式で表わされるものが

主成分。

b. ポリシルセスキオキサン：熱分解温度が 350—740℃ (種類によって異なる) と高く、密着性も良いが、硬く、厚膜塗布は困難であった。

(RSiO_{3/2})_n の一般式で表わされるものが主成分。

ここで従来用いられている単鎖型シリコン樹脂及びポリシルセスキオキサンについてその特徴を概説すると、ポリシルセスキオキサンは、R¹Si(OR²)₂ もしくは R¹SiCl₂ を原料モノマーとし、縮合重合反応によって作られ、一般式 (R¹SiO_{3/2})_n で表わされる。R¹ は一価の炭素化合物である。ポリシルセスキオキサンの一種に梯子型のものであり、これのプレポリマーの分子構造は(1)式で表わされる。



ると推定される。

(2)式で示されるポリシルセスキオキサンの場合には数多くのOH¹が存在するため、そのまゝR²に水素原子を含む単鎖型ポリシロキサンと反応させることができる。

以上の反応の結果、ポリシルセスキオキサン間が軟らかな単鎖型ポリシロキサンで結合されることになり、単鎖型ポリシロキサンの熱分解を防ぐと共に、全体に軟らかさを与えることができる。

上記反応の促進触媒として1~50ppmの塩化白金酸あるいはオレフィン白金錯体、ケトン白金錯体あるいはロジウム、コバルト系などを加えることができる。またそのとき、ベンゾトリアゾール、ジアルキルフォルムアミドあるいはアルキルチオリアスなどの反応遅延剤を加えることができる。

これらの反応促進剤および反応遅延剤をシリコン樹脂のビニル基と水素の付加反応に用いることは単鎖型シロキサンの場合には公知であり、

特開昭57-131250(3)

反応強度を低くし、かつ樹脂の保存安定性を保つため広く用いられている。

ポリシルセスキオキサンと単鎖型ポリシロキサンの混合比は重量比で87/3ないし50/50の範囲が良く、適宜しくは95/5ないし60/40の範囲が良い。単鎖型ポリシロキサンが3%以下では厚膜化の効果が少なく、50%以上では密着性が低下する。

以下本発明の実施例について述べる。

なお、以下の実施例では、(1)式タイプの梯子型ポリシルセスキオキサンをS₁で表わし、(2)式タイプのポリシルセスキオキサンをS₂で表わし、ポリジメチルシロキサンタイプのポリシルセスキオキサンをS₃で表わす。

実施例1.

(1)式タイプの梯子型ポリシルセスキオキサンS₁(なお、R¹はメチル基を主成分とする)を使用した例を比較例とともに第1表に示す。

第1表 樹脂組成表

| 樹脂 No. | S ₁ の特徴 | | S ₂ の特徴 | | S ₁ /S ₂ (重量比) |
|-----------|--|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---|
| | CH ₃ -CH ₂ /R ¹ (モル濃度) | M _w M _n | R/R ¹ (モル濃度) | M _w M _n | |
| 1 | 0.08 | 8×10 ⁴ 3×10 ⁴ | 0.10 | 8×10 ⁴ 3×10 ⁴ | 3/97 |
| 2 | " | " " | " | " " | 10/90 |
| 3 | " | " " | " | " " | 20/80 |
| 4 | " | " " | " | " " | 40/60 |
| 5 | " | " " | " | " " | 50/50 |
| 比較 | | | | | |
| 1 | " | " " | " | " " | 0/100 |
| 2 | " | " " | " | " " | 3/97 |
| 3 | " | " " | " | " " | 50/50 |
| 4 | " | " " | " | " " | 100/0 |

第1表に示した樹脂組成を、それぞれイソホロンとメルエンの混合溶剤に溶解し、20~50重量パーセントの樹脂溶液を得た。S10₂層を5000Å形成した2インチのシリコンウエハ上に、スピンコートによって厚さ1~20μmの各樹脂組成膜を形成し、120℃30分のプレキュアのあと窒素中で350℃1時間のキュアを行った。冷却後1日室温に放置し、膜面に異常のないものはさらに窒素中で450℃5時間のエイ

ジングを行った。冷却後1日室温に放置し、膜面を観察した。なお、比較例4のスピンコートは80~100重量パーセントの濃度で行った。

各樹脂組成と、膜面にクラックの入らない最大膜厚との関係を第1図に示す。第1図は縦軸にクラックの入らない最大膜厚を、横軸に樹脂組成 $\frac{100S_1}{S_1+S_2}$ (パーセント) でプロットしたものである。

さらに、シリコンウエハ上の膜厚に1mm目のマス目を100個切り込み、水中煮沸2時間行ったあとセロテープで剝離する蒸盤目煮沸セロテープ試験を、厚さ1mmの膜に対して行った。セロテープ剝離後の残存マス目数で密着性を評価した。

第2図に蒸盤目煮沸セロテープ試験の結果を示す。第2図は縦軸に残存マス目数、横軸に樹脂組成でプロットしたものである。

第1図、第2図から、高弾性エイジング後に耐クラック性の効果を示し、かつ密着性が良好なS₂の添加量範囲は3~50重量パーセントであ

第2図 樹脂組成と耐クラック性

ることが分る。

実施例2.

S_2 の添加量を40重量パーセントとし、 S_1 は実施例1と同じものを用い、 S_3 中の H/R^* を変化させた。

第2図に耐クラック性の結果を示す。

第2図から、 H/R^* が0.03~0.20の間で効果があることが分る。

実施例3.

S_3 (H^* はメチル基とフェニル基がモル比で2対1のもの)を使用した例。

S_2 として、 $\overline{M}_w = 8 \times 10^3$ 、 $\overline{M}_n = 3.6 \times 10^3$ のものを用いた。

溶剤はブタセロソルブアセテートとトルエンの混合溶剤を用いた。樹脂組成は第2図に示す。

| 樹脂組成 No. | S ₃ の特徴 | | | S ₂ /S ₁ (重量比) | フッ素の発生しない厚さ (mm) | | |
|----------|------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|-------|-------|
| | H/R [*] (モル比) | \overline{M}_w | \overline{M}_n | | 200℃後 | 350℃後 | 450℃後 |
| 6 | 0.05 | 5.5×10^3 | 4.5×10^3 | 20/80 | 20 < | 20 < | 6.5 |
| 7 | 0.05 | " | " | 40/60 | 20 < | 20 < | 7.1 |
| 8 | 0.10 | 6×10^3 | 4.5×10^3 | 20/80 | 20 < | 20 < | 6.2 |
| 9 | 0.10 | " | " | 40/60 | 20 < | 20 < | 6.0 |
| 10 | 0.15 | 1×10^4 | 6×10^3 | 20/80 | 20 < | 20 < | 5.5 |
| 11 | 0.15 | " | " | 40/60 | 20 < | 20 < | 5.5 |
| 比較例 | | | | | | | |
| 5 | — | — | — | 0/100 | 5.2 | 2.1 | 0.7 |
| 6 | 0.01 | 1×10^4 | 5×10^3 | 60/40 | 20 < | 20 < | 1.4 |
| 7 | 0.10 | 6×10^3 | 4.5×10^3 | 80/20 | 20 < | 20 < | 1.9 |

樹脂組成は30~60重量パーセントである。キエプは120℃30分のプレキエプのあと塗液中で200℃、350℃、450℃各1時間の連続硬化を行った。実施例6~11の全ては450℃エージング後の密着性は良好であったが、比較例7の密着性は悪く、接合数は58であった。

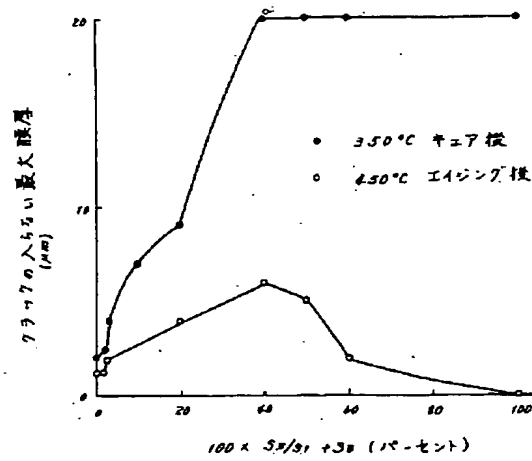
以上の説明のように、本発明によれば、厚膜形成可能で、密着性が良く、しかも耐熱性の高いシリコン樹脂が得られるので、電子部品素子

の被覆絶縁材料として極めて有用なものである。

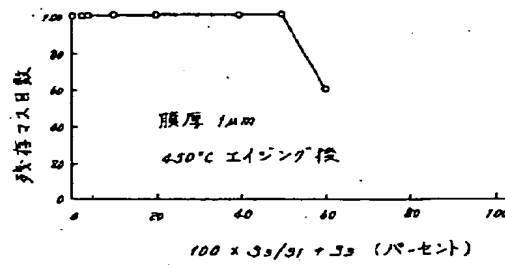
4. 図面の簡単な説明

第1図は樹脂組成と膜面にクラックの入らない最大膜厚との関係を示す図、第2図は樹脂組成と密着性の関係を示す図、第3図はポリシメチルシロキサンタイプのポリシルセスキオキサン S_3 中の H/R^* を変化させた時の耐クラック性を示す図である。

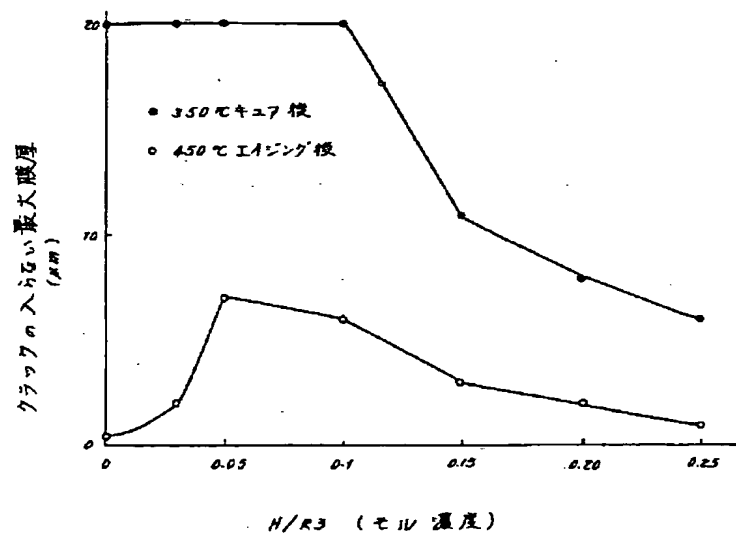
代理人 弁護士 松岡宏四郎



第1図 S₂ 添加量とクラック発生との関係



第2図 S₂ 添加量と応力性の関係



第3図 S₃ 中 H/R₃ と耐クラック性の関係